

УДК 542.97+541.64+547.315

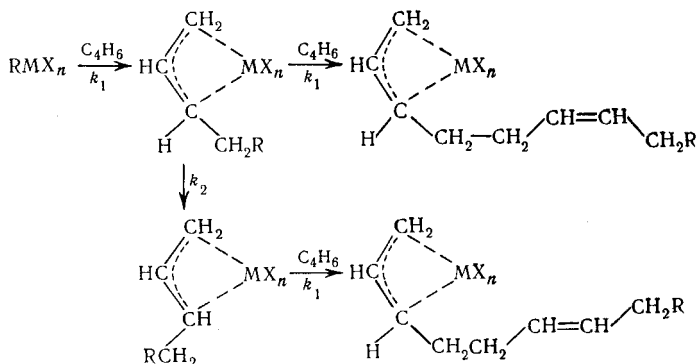
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Б. А. ДОЛГОПЛОСКО, К. Л. МАКОВЕЦКИЙ, Л. И. РЕДЬКИНА,
Т. В. СОБОЛЕВА, Е. И. ТИНЯКОВА, В. А. ЯКОВЛЕВ

АНТИ-СИН ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АКТИВНОГО ЦЕНТРА И МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

В работе ⁽¹⁾ механизм стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием соединений переходных металлов рассматривался, исходя из представления об определяющей роли характера координации мономера у активного центра: координация диена двумя двойными связями приводит к анти-конфигурации активного центра π -кrotильного типа (заготовка для 1,4-цис-звена), а координация одной двойной связью — к син-конфигурации (заготовка для 1,4-транс-звена). Позднее было высказано предположение о возможной роли анти-син изомеризации активного центра в формировании микроструктуры цепи ⁽²⁾, однако в то время оно не имело экспериментального обоснования. Недавно было показано ⁽³⁾, что первичный акт присоединения бутадиена по связи Ni—H соединения $\text{HNi}[\text{P}(\text{OR})_3]_4^+$ приводит к образованию анти-формы π -кrotильного комплекса, которая постепенно изомеризуется в термодинамически более выгодную син-форму. Присутствие значительных количеств анти-форм на начальных стадиях образования π -кrotильных комплексов кобальта, родия и палладия было отмечено в работах ⁽⁴⁻⁶⁾.

Исходя из возможной роли реакций анти-син изомеризации в активном центре механизм стереорегулирования при полимеризации диенов может быть представлен следующей схемой:



Здесь k_1 и k_2 константы скорости роста цепи и изомеризации соответственно. Соотношение цис- и транс-звеньев в полимерной цепи в этом случае будет определяться соотношением скоростей роста цепи и изомеризации концевой π -аллильной звена, связанного с переходным металлом. В каталитических системах, в которых скорость роста цепи зависит от концентрации мономера ($V = k[\text{M}]^n$, где $n > 0$), следует ожидать, что содержание транс-звеньев будет возрастать при уменьшении концентрации мономера. Эти соображения послужили основой для постановки данного экспериментального исследования.

Была изучена зависимость микроструктуры полибутадиена от концентрации мономера при полимеризации бутадиена под влиянием различных каталитических систем: $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2\text{—Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ (система 1), $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$ в гептане (система 2), $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$ в гептане, содержащем небольшие количества толуола* (система 3), $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al—TiI}_2\text{Cl}_2$ (система 4) и $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3 + 10\text{CF}_3\text{COOH}$ (система 5). Системы 1—4 известны как катализаторы 1,4-цис-полимеризации бутадиена,

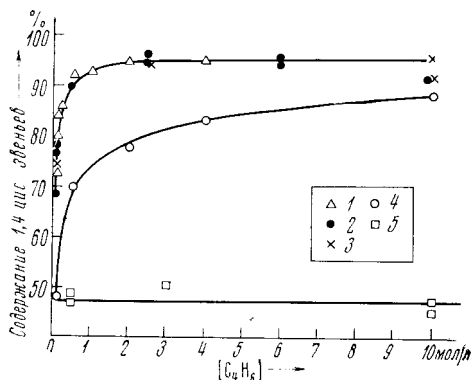


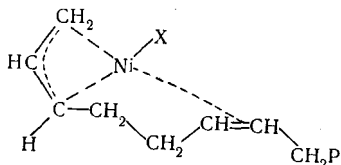
Рис. 1. Зависимость содержания 1,4-цис-звеньев полибутадиена от начальной концентрации бутадиена. Концентрация π -аллильных комплексов Ni $4 \cdot 10^{-3}$ мол/л. 1 — $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2\text{—Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$, толуол, 20°; 2 — $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$, гептан, 40°; 3 — $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$, гептан+толуол, 40°; 4 — $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al—TiI}_2\text{Cl}_2$, толуол 20° $[\text{Ti}] = 3,65 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 5 — $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3 + 10\text{CF}_3\text{COOH}$, толуол, 40°

система 5 приводит к эквибинарному полибутадиену, содержащему чередующиеся цис- и транс-звенья⁽⁸⁾. Для систем 1—4 характерно, что скорость полимеризации зависит от концентрации бутадиена в первой степени. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1, из которого видно, что при использовании каталитической системы 1 уменьшение концентрации бутадиена в 100 раз (от 4 до 0,04 мол/л) приводит к существенному снижению доли цис-звеньев в полимере (с 94—95% до 74%). При этом наиболее сильное изменение микроструктуры полибутадиена наблюдается в области низких концентраций мономера (ниже 0,5 мол/л). Аналогичные данные получены и при полимеризации бутадиена с системами 2 и 3. При использовании системы 4 полибутадиен, полученный при максимальной начальной концентрации мономера, характеризовался более низким содержанием цис-звеньев (87%). В этом случае увеличение количества транс-звеньев наблюдалось уже в области более высоких концентраций мономера. В системе 5, вызывающей эквибинарную полимеризацию, соотношение цис- и транс-звеньев оставалось неизменным во всей области исследованных концентраций бутадиена, что указывает на особый механизм стереорегулирования, приводящий к чередованию звеньев разной конфигурации.

Высказанные выше представления о возможной роли анти-син изомеризации активного центра как стереорегулирующего фактора находятся в соответствии с установленными закономерностями полимеризации диенов. Каталитические системы, осуществляющие транс-стереорегулирование, обычно характеризуются низкой скоростью роста цепи, как это показано, например, для π -аллилникельгалогенидов⁽²⁾. Добавка к последним электроноакцепторных соединений, резко увеличивающих скорость роста цепи, приводит к образованию полимеров с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев. Этот эффект практически не зависит от природы электроноакцепторного соединения и является следствием понижения электронной плотности и увеличения координационных возможностей атома никеля. По-

* Применение гептана, содержащего небольшие количества толуола, обусловлено тем, что ароматические соединения в данной системе вызывают повышение содержания транс-звеньев в полибутадиене⁽⁷⁾. Во всех опытах поддерживали постоянное отношение толуол/никель = 270.

видимому, первично образующаяся анти-форма активного центра может в какой-то степени стабилизироваться за счет координации двойной связи предпоследнего звена цепи с атомом металла в таких комплексах.



В исследованных нами системах 1—4 электродонорные соединения, способные блокировать свободные места в координационной сфере металла, как известно, существенно увеличивают содержание транс-звеньев и уменьшают скорость полимеризации. Этот эффект может быть связан с изменением соотношения констант скоростей роста цепи и изомеризации (k_1 / k_2).

Известно, что при сополимеризации бутадиена (M_1) и изопрена или 2,3-диметилбутадиена (M_2) под влиянием каталитических систем на основе никеля или титана наблюдается увеличение количества транс-звеньев в бутадиеновой части сополимеров. Количество транс-звеньев возрастает по мере увеличения доли M_2 в сополимере. Гомополимеризация M_1 в рассмотренных системах протекает значительно быстрее, чем M_2 , и константы сополимеризации r_1 значительно больше r_2 (⁹). Увеличение количества транс-звеньев в бутадиеновой части сополимеров может быть объяснено уменьшением скорости вхождения M_2 в полимерную цепь, т. е. увеличением продолжительности жизни концевой бутадиенового звена в π -аллильном активном центре. В случае пары бутадиен — циклогексадиен-1,3 константа r_2 существенно выше r_1 и, как было показано, при сополимеризации этих мономеров, независимо от содержания M_2 , образуются статистические сополимеры, сохраняющие цис-конфигурацию бутадиеновых звеньев (¹⁰).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, ДАН, 173, 1087 (1967).
- ² Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
- ³ C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 6777 (1970).
- ⁴ D. W. Moore, H. B. Jonassen et al., Chem. and Ind., 1960, 1304.
- ⁵ C. A. Reilly, H. Thyret, J. Am. Chem. Soc., 89, 5144 (1967).
- ⁶ J. Lucas, S. Coren, J. E. Blom, Chem. Commun., № 22, 1303 (1969).
- ⁷ J. C. Margchal, F. Dawans, Ph. Teyssie, J. Polym. Sci. A-1, 8, 1993 (1970).
- ⁸ J. P. Durand, F. Dawans, Ph. Teyssie, J. Polym. Sci. A-1, 8, 979 (1970).
- ⁹ И. Н. Смирнова, Кандидатская диссертация, ИНХС им. А. В. Топчиева, 1972.
- ¹⁰ Г. М. Черненко, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, ДАН, 203, 133 (1972).